

**LIGHT-EMITTING FLUORESCENT MATERIAL WHEN SUBJECTED TO VACUUM
ULTRAVIOLET EXCITATION AND ITS PRODUCTION**

Patent number: JP10298548
Publication date: 1998-11-10
Inventor: TATEIWA TOSHIKI
Applicant: NICHIA KAGAKU KOGYO KK
Classification:
- international: C09K11/64; C09K11/02; C09K11/08; H01J11/02;
H01J61/35
- european:
Application number: JP19970112049 19970430
Priority number(s): JP19970112049 19970430

Report a data error here

Abstract of JP10298548

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject fluorescent material remarkably improved in luminance and life performance by coating the particle surfaces of a fluorescent material with a boric acid-based compound. **SOLUTION:** This fluorescent material is obtained by coating the particle surfaces of a fluorescent material with 0.001 to 10 pts.wt. of a boron compound based on 100 pts.wt of the fluorescent material. This boron compound is preferably and effectively applied to esp. BaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu fluorescent material activated by bivalent europium. As the boron compound, an oxide such as B₂O₃, a boric acid compound such as H₃BO₃ or ammonium salt of boric acid compound is preferably used. The objective fluorescent material is obtained by preparing a slurry as a mixture of a fluorescent material and an aqueous solution of a boric acid-based compound such as boric acid and dehydrating the slurry, followed by baking it at 300 to 1,000 deg.C, pref. 800 deg.C. Preferably, the particle diameter of the boric acid-based compound deposited onto the surface of the fluorescent material is $\leq 0.1 \mu\text{m}$.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-298548

(43) 公開日 平成10年(1998)11月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
C 0 9 K 11/64	CPM	C 0 9 K 11/64
11/02		11/02
11/08		11/08
H 0 1 J 11/02		H 0 1 J 11/02
61/35		61/35
		CPM
		Λ
		H
		B

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平9-112049

(22) 出願日 平成9年(1997)4月30日

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 立岩 俊明

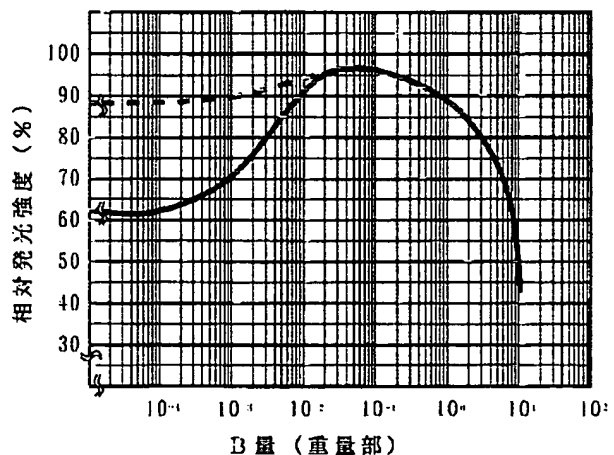
徳島県阿南市上中町岡491番地100 日亜化学工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 真空紫外線励起発光蛍光体およびその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 真空紫外線により励起されて発光する蛍光体の発光輝度と働程特性を改良することを目的とする。

【構成】 蛍光体の粒子表面に、硼酸系化合物が硼素(B)として蛍光体100重量部に対し0.001~10重量部被覆されていることを特徴とする真空紫外線励起発光蛍光体。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 蛍光体の粒子表面に、硼酸系化合物が硼素（B）として蛍光体100重量部に対し0.001～10重量部被覆されていることを特徴とする真空紫外線励起蛍光蛍光体。

【請求項2】 前記蛍光体はEu、Mnのうちの少なくとも一種の付活剤により付活されたアルミン酸塩蛍光体であることを特徴とする特許請求項1に記載の真空紫外線励起蛍光体。

【請求項3】 蛍光体を、硼酸、酸化硼素、硼酸アンモニウムの中の少なくとも一種の硼酸系化合物を溶解した水と蛍光体を混合してスラリーを調製し、該スラリーを乾燥し、次に300～1000℃の温度で焼成することで、蛍光体粒子表面に硼酸系化合物を被覆させることを特徴とする真空紫外線励起蛍光蛍光体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】本発明は、プラズマディスプレイパネル、高負荷蛍光ランプ、或いは希ガス放電ランプ等に使用される蛍光体の製造方法に係り、特に、デバイスにおける発光輝度と、その働特性の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】カラープラズマディスプレイパネル或いは蛍光ランプ等は、基本的に、放電空間において発生した紫外線を蛍光体により可視光に変換しており、これらのデバイスは、その放電空間内壁に蛍光体粒子が層状に塗布された蛍光体層を有する。

【0003】この蛍光体層を形成するには、通常、蛍光体と有機質のバインダー（ビヒクル）を混合した塗布組成物をスクリーン印刷等によって所定部分に塗布し、その後、有機バインダーを除去する目的で400～600℃の範囲の温度で焼成する。この焼成は未分解成分が残留しないように空気中において十分な時間行われるが、この際、蛍光体は高温で空気中の酸素と接触するため蛍光体表面は酸化し、その結果、発光輝度が低下する。このような酸化は、2価のユーロピウムで付活されたBaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu蛍光体など、還元雰囲気中で焼成されている蛍光体において特に顕著である。

【0004】また、プラズマディスプレイパネル（PDP）において励起源となるのはXeの共鳴線147nmと分子線172nmの紫外線であり、非常に波長が短いため透過力が弱く、蛍光体粒子表面層部分しか励起されない。従って、その発光特性は酸化等による表層部分の影響を受けやすい。

【0005】さらに、これら発光デバイスにおいては、放電空間と蛍光体層は近接しており、蛍光体は放電空間からのイオン衝撃や真空紫外線にさらされ、これらの作用で蛍光体の発光輝度は経時的に大きく低下する。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した事

情に鑑みなされたもので、真空紫外線により励起されて発光する蛍光体の発光輝度と働特性を改良することを目的とする。

【0007】

【発明を解決するための手段】本発明者等は、蛍光体粒子表面を上述したような阻害要因から遮断し、または保護することにより、蛍光体の輝度低下を防止することができると考え、鋭意検討した結果、蛍光体の粒子表面に硼酸系化合物を保護物質として被覆することにより、蛍光体をデバイスに実装したときの発光輝度及び働特性が著しく改善されることを見だし本発明を完成させるに至った。

【0008】すなわち、本発明の真空紫外線励起蛍光蛍光体は、蛍光体の粒子表面に、硼酸系化合物が硼素（B）として蛍光体に100重量部に対し0.001～10重量部被覆されていることを特徴とする。

【0009】本発明が対象とする蛍光体は、基本的に還元雰囲気中で焼成されている蛍光体があるが、Eu、Mnのうちの少なくとも一種の付活剤により付活されたアルミン酸塩蛍光体に適用すると効果的である。特に、2価のユーロピウムで付活されたBaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu蛍光体に効果がある。

【0010】また、本発明の蛍光体は、硼酸、酸化硼素、硼酸アンモニウムの中の少なくとも一種の硼酸系化合物を溶解した水と蛍光体を混合してスラリーを調製し、スラリーを乾燥し、次に300～1000℃の温度で焼成することで、蛍光体粒子表面に硼酸系化合物を被覆させることで得ることができる。

【0011】**【発明の実施の形態】**

＜硼酸系化合物の被覆量＞図1に、硼酸系化合物を被覆したBaMg₂Al₁₆O₂₇:Eu蛍光体について、真空紫外線分光光度計を用いて147nmの真空紫外線励起時の相対発光強度と、硼酸系化合物の被覆量の関係についてプロットした。ここで硼酸系化合物の被覆量は硼素（B）の分析値で表している。図中、実線は蛍光体を空气中で450℃で30分間のベーキングした場合であり、破線はベーキングをしていない蛍光体である。破線より硼酸系化合物の付着量とともに僅かであるが、相対輝度は低下傾向であり、その量が0.1重量部付着したものの相対発光強度は95%程度である。

【0012】プラズマディスプレイ等発光デバイスの用途には上述したように蛍光体層を形成するときに使用したバインダーを除去する目的でベーキングが行われている。従って、実際の発光デバイスに実装する場合の蛍光体の相対発光強度は実線のベーキングした場合に近似する。

【0013】実線で示すベーキングした蛍光体の曲線は硼素分析値が0.0001重量部程度まで、相対発光強度は60%程度と低いが、硼酸量が増加するに従い発光

輝度は改善され、0.01重量部被覆した蛍光体の相対発光強度は90%を超えている。0.01重量部以上被覆したものはベーキングしない実線とほぼ重なり、硼酸系化合物を被覆したことにより、ベーキングしたことの影響がみられなくなっている。言い換えれば、ベーキングによる輝度低下はないといえる。

【0014】図1に示すように、相対強度をみると本発明において硼酸系化合物は、蛍光体100重量部に対して硼素として、0.001~10重量部の範囲被覆している必要があり、0.01~5重量部の範囲被覆していることが好ましい。硼素の被覆量が0.001より小さいと効果が認められず、10重量部より多いと大幅に輝度が低下して実用に適さない。

【0015】図2に、真空紫外線分光光度計を用いて147nmの真空紫外線励起時の相対発光強度と、硼酸系化合物の被覆量の関係についてプロットした。図中、実線は450℃で30分間ベーキングしたBaMg2Al16O27:Eu蛍光体を示し、破線は、同蛍光体をKr-Xe-Heの混合ガスを4torr封入したガラス管へセットし、1.2Aの電流、130vの電圧で1時間アーク放電し、表面を劣化した蛍光体をそれぞれ示している。

【0016】図2より硼酸系化合物を粒子表面に付着した蛍光体はそのBの付着量の増加に応じてKr-Xe-Heの混合ガスの放電管による劣化率は小さくなっている。ただ、硼酸系化合物の付着量が多くなると相対発光強度が低下するので、被覆量は蛍光体100重量部に対し、Bとして10重量部より少なくすることが実用上必要である。

【0017】硼酸系化合物としては、Ba、Ca、Sr、Mg、Zn、Y、Gd、Lu、Sc、La等の金属硼酸塩を使用することも可能であるが、これらは励起源である真空紫外線を吸収する性質があり、輝度は低下しやすいため、非金属塩であるB2O3、B4O5などの酸化物、或いはH3BO3、H3B4O7、HBO2等の硼酸類、または、硼酸類のアンモニウム塩を用いるのが好ましい。

【0018】<硼酸系化合物の被覆方法>蛍光体粒子表面に硼酸系化合物を被覆するために、先ず、蛍光体に対し所定量の硼酸系化合物を混合する。この混合は、できるだけ均質な混合を行うことが好ましい。それは蛍光体粒子表面に形成される硼酸系化合物の被膜はできるだけ均質であることが好ましいからである。実際の被覆は次工程の焼成により行われるが、この工程でより均質に行うことで、焼成温度は低めに設定することができ好ましい。

【0019】均質な混合のためには、硼酸化合物を水溶性のものを選択し、これを蛍光体懸濁液に添加し、乾燥(蒸発乾固)することで蛍光体粒子表面に均一に被覆することができる。このような水溶性硼酸化合物としてB

2O3、B4O5などの酸化物、或いはH3BO3、H3B4O7、HBO2等の硼酸類、または、硼酸類のアンモニウム塩等がある。

【0020】これら硼酸系化合物の中で、溶解度の低いものは必要量が所定量の水に溶解せず、一部あるいは大部分が蛍光体の粒子表面に粒子状に付着するが、この中でも融点が高いものは粒子径が小さい方が少量で蛍光体粒子表面に被覆することができるため、その被覆の効果が大きい。従って、蛍光体粒子表面に付着する硼酸系化合物の粒径は0.1μm程度以下であることが好ましい。

【0021】<焼成温度>蛍光体表面に均質に被覆した硼酸系化合物をさらに300~1000℃の温度で焼成するのは、硼酸系化合物を高温で焼成することで、蛍光体粒子表面にガラス状の強固な被覆物が生成し、被覆物の光学的透明性を向上すると同時に、被覆物が化学的物理的に安定化するからである。焼成温度は300℃より低いと硼酸系化合物の被覆剤が蛍光体粒子表面に十分拡散せず、本発明の効果は期待できなくなる。逆に、焼成温度が1000℃より高いと、蛍光体粒子内部まで被覆剤が拡散し、蛍光体が劣化し硼酸による表面のガラス化による効果を失うばかりか、逆に蛍光体の発光輝度を低下する。従って、焼成温度は600~900℃の範囲がさらに望ましい。最も好ましいのは800℃付近である。前記したように、焼成温度はできるだけ低温度で行うことが蛍光体母体にとって好ましいが、低温度で行うほどガラスの前記した効果は低減する。そこで、前工程で蛍光体粒子表面にできるだけ均質に硼酸系化合物を付着しておくことが低温下に効果がある。

【0022】<焼成雰囲気>300~500℃の範囲の比較的低温度で焼成する場合、その焼成雰囲気は空気中でも良いが、500~1000℃範囲の比較的高温度で焼成する場合、N2、Arのような中性雰囲気か、或いはN2-H2混合ガス雰囲気、CO2-CO混合ガス雰囲気のような弱還元性雰囲気が望ましい。

【0023】

【作用】蛍光体励起発光に使用される紫外線は主として、高圧水銀灯からの365nm、低圧水銀蒸気放電から高効率に得られる253.7nm、同放電から一部放射されている184.9nm、キセノン放電から放射される147nmの紫外線があるが、紫外線の波長が短いほど、透過力が小さく、逆に紫外線の波長が長いほど透過力が大きくなる。すなわち、184.9nm或いは147nm等の真空紫外線で励起されるのは蛍光体の比較的表面付近である。一方、ベーキングにより、酸化されるのは蛍光体の表面付近であり、必ずしも蛍光体内部まで酸化されることはない。従って、真空紫外線で励起発光するものほど、ベーキングによる酸化の影響を被りやすい。言い換えれば、真空紫外線励起蛍光体はベーキング改良により蛍光体性能を大幅に改善することができる

ということになる。

【0024】従って、本発明が効果的に作用するのは、付活剤が、 Eu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Tb^{3+} 、 Sb^{3+} 、或いは Sn^{2+} である蛍光体である。酸化されやすくしかも真空紫外線により効率的に励起発光する蛍光体である。このような蛍光体として、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ ： Eu 、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ ： Eu 、 Mn 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ ： Eu 、 Zn_2SiO_4 ： Mn 、 LaPO_4 ： Ce 、 Tb 、 $\text{MgAl}_2\text{SiO}_5$ ： Ce 、 Tb 、 Y_2SiO_5 ： Tb 、等がある。この中でも、特に Eu^{2+} 或いは Mn^{2+} を

BaCO_3	0.90モル
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.50モル
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.00モル
Eu_2O_3	0.05モル

これらの全量100重量部に対し、1.0重量部の AlF_3 を添加し、磁性ボット中でボールミル混合する。

【0027】得られた混合原料を蓋付きアルミナ坩堝に充填し、空气中で1500℃8時間焼成する。冷却後さらに $\text{N}_2\text{-H}_2$ の還元性雰囲気中で1500℃で8時間焼成する。冷却後分散処理を行い、300メッシュの篩を通した後、脱水乾燥した。

【0028】得られた蛍光体は $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ ： Eu 0.1の組成で147nm紫外線励起で青色に発光する。(以下BAM蛍光体と称す)

【0029】[実施例1]得られたBAM蛍光体100gに H_3BO_3 を0.1gと水100gを添加混合し、スラリー状とした後、100℃で乾燥させる。乾燥後アルミナ坩堝に充填し、電気炉を用いて空气中400℃で1時間焼成し本発明の蛍光体を得た。蛍光体の化学分析の結果によると硼素は蛍光体100重量部に対し0.017重量部であった。

【0030】[実施例2]BAM蛍光体100gに H_3BO_3 を0.5gと水100gを添加し、実施例1と同様の操作を行い本発明の蛍光体を得た。蛍光体の化学分析の結果によると硼素は蛍光体100重量部に対し0.085重量部であった。

【0031】[実施例3]BAM蛍光体100gに H_3BO_3 を2.5gと水100gを添加し、実施例1と同様の操作を行い本発明の蛍光体を得た。蛍光体の化学分析の結果によると硼素は蛍光体100重量部に対し0.43重量部であった。

【0032】[実施例4]BAM蛍光体100gに H_3BO_3 を12.5gと水100gを添加し、実施例1と同様の操作を行い本発明の蛍光体を得た。蛍光体の化学

BaCO_3	0.90モル
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.50モル
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.00モル
Eu_2O_3	0.05モル

これらの全量100重量部に対し、1.0重量部の AlF_3 に加えて0.1重量部の H_3BO_3 を添加し、磁性ボ

ット中での付活剤とするアルミン塩酸系の蛍光体に対し効果的である。

【0025】

【実施例】2価ユーロピウムで付活したアルミン酸塩蛍光体の一つである $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27}$ ： Eu を例として本発明の実施例を説明する。

【0026】まず、この蛍光体は従来より通常行われる方法で次のように作製することができる。原料として下記のものを秤量し、

BaCO_3	0.90モル
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.50モル
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.00モル
Eu_2O_3	0.05モル

分析の結果によると硼素は蛍光体100重量部に対し2.1重量部であった。

【0033】[実施例5]BAM蛍光体100gに H_3BO_3 を25.0gと水100gを添加し、実施例1と同様の操作を行い本発明の蛍光体を得た。蛍光体の化学分析の結果によると硼素は蛍光体100重量部に対し4.3重量部であった。

【0034】[実施例6]BAM蛍光体100gに硼酸アンモニウム1gと水100gを添加し混合して、スラリー状とした後乾燥する。乾燥後、アルミナ坩堝に充填し $\text{H}_2\text{-N}_2$ 雰囲気中で800℃1時間焼成し本発明の蛍光体を得た。蛍光体の化学分析の結果によると硼素は蛍光体100重量部に対し0.14重量部であった。

【0035】[実施例7]BAM蛍光体100gを500gの水に攪拌しながら投入し蛍光体を完全に懸濁させ、50gの水に溶解した $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 30.93gを滴下し、続いて50gの水に溶解した H_3BO_3 を34g滴下後、アンモニア水を加えてpHを8にする。1時間放置した後、脱水しながら十分水洗し乾燥し本発明の蛍光体を得た。蛍光体の化学分析の結果によると硼素は蛍光体100重量部に対し0.022重量部であった。

【0036】[比較例1]本実施例で施したような H_3BO_3 等の硼酸系化合物の蛍光体粒子表面への被覆を一切行わない蛍光体を選択する。すなわち、実施例1～実施例7の蛍光体の被覆処理する前の蛍光体である。

【0037】[比較例2]蛍光体の粒子表面に被覆するのではなく、蛍光体の原料の中に硼酸系化合物を仕込み焼成して得られる蛍光体を次のように調製した。

【0038】原料として下記のものを秤量し、

BaCO_3	0.90モル
$3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	0.50モル
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.00モル
Eu_2O_3	0.05モル

ット中でボールミル混合する。得られた混合原料を上記した実施例1～7で使用した硼酸化合物被覆前のBAM

蛍光体と同じ方法で製造した。

【0039】実施例1～7及び比較例1及び2で得られたBAM蛍光体5gを磁性坩堝に詰め、電気炉を用いて450℃で30分間ベーキングを行い、ベーキング前後の輝度比較試験、及び希ガス放電管の試験を行った。結果を表1に示す。また、発光強度維持率は、ベーキング後の発光強度／ベーキング前の発光強度×100%として算出した。

【0040】

【表1】

	ベーキング前 発光強度 (%)	ベーキング後 発光強度 維持率(%)	放電試験 維持率(%)
実施例1	95.5	98.7	79.0
2	95.1	99.3	85.3
3	94.7	99.6	85.9
4	87.1	100.0	81.0
5	83.5	100.0	76.0
6	94.0	98.2	89.7
7	89.6	70.6	73.2
比較例1	100.0	62.3	64.6
2	98.5	63.6	63.5

【0041】

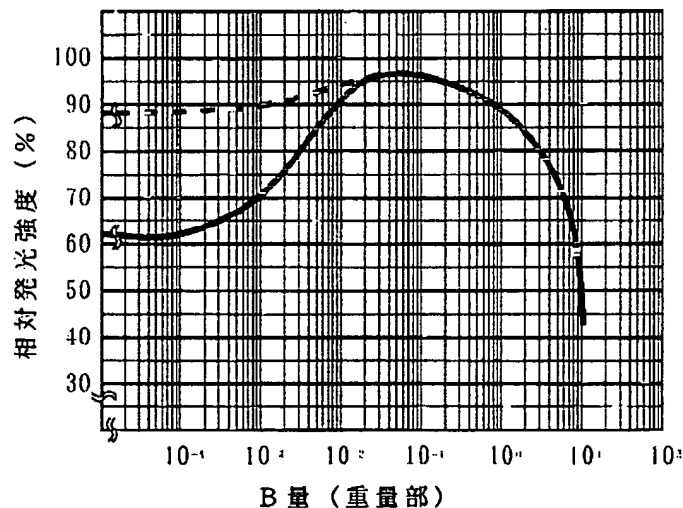
【発明の効果】以上説明したように、蛍光体粒子表面を硼酸系化合物で被覆することによって、蛍光体のベーキング時の酸化による劣化を防止し、放電空間中でのイオン衝撃による劣化も防止することができる。すなわち、本発明の蛍光体を使用することにより、紫外線、特に主としてキセノンの147nm真空紫外線を利用するカラープラズマディスプレイパネルや、キセノン放電型蛍光ランプ等の発光デバイスを高輝度化し、しかも働程特性を改善することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】147nmの真空紫外線励起時の相対発光強度と、硼酸系化合物の被覆量の関係を示す特性図（実線はベーク後、破線はベーク前）

【図2】147nmの真空紫外線励起時の相対発光強度と、硼酸系化合物の被覆量の関係を示す特性図（実線は放電管の劣化前、破線は劣化後）

【図1】



【図2】

